

ÜBER
CHINDOLIN UND SEINE DERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RUDOLF BOEHRINGER

AUS STUTT GART

BASEL

BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE

1907



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER
CHINDOLIN UND SEINE DERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RUDOLF BOEHRINGER

AUS STUTTGART



BASEL
BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE
1907

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaft-
lichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag
der Herren Prof. Dr. *R. Nietzki* und Prof. Dr. *Fr. Fichter*.

BASEL, den 15. Februar 1907.

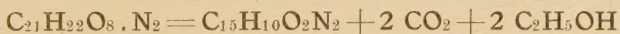
Prof. Dr. **F. Zschokke**

Dekan.

THEORETISCHER TEIL.

Bei Versuchen, aus einer alkoholischen Lösung des Bis-o-Nitrobenzyl-malonesters durch Kochen mit 50 prozentiger Natronlauge zu ringförmigen Azoxykörpern zu gelangen, beobachtete *Dr. E. Rudin* im hiesigen Laboratorium das Auftreten eines Körpers, der keineswegs die Eigenschaften einer etwa zu erwartenden Azoxyverbindung besass.

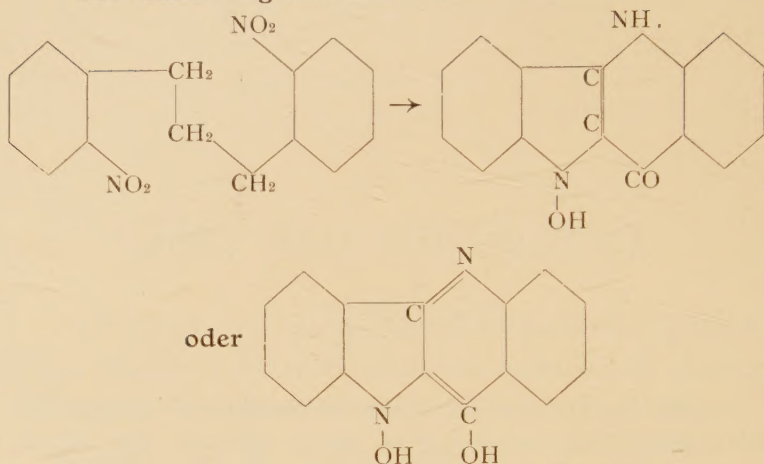
Unter heftiger Reaktion ging eine Abscheidung von Natriumcarbonat und die Bildung eines dunkelroten Natriumsalzes vor sich, das mit Säuren zersetzt einen rotgelben, sehr schwer löslichen Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_2N_2$ lieferte. Dieser entsteht aus dem Bis-o-Nitrobenzyl-malonester unter Austritt von Kohlen-dioxyd und Alkohol nach der Gleichung:



Unter der Voraussetzung, dass das Natriumhydroxyd Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd bewirkt, kann man annehmen, dass intermediär Bis-o-Nitrobenzylmethan entsteht, das in der alkalischen Lösung einen doppelten Ringschluss unter Entstehung des rotgelben Körpers erleidet.

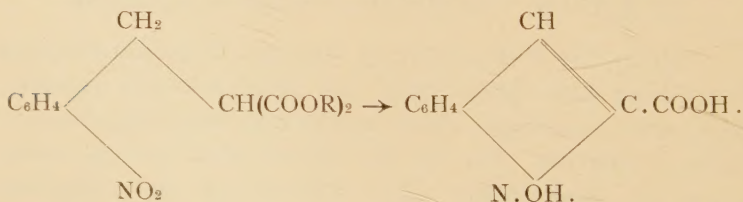
Dieser Körper möge als Dioxy-chindolin, eine Kombination von Chinolin- und Indol-Kern, bezeichnet werden, wofür seine erhaltenen Umwandlungsprodukte sprechen.

Die Umsetzung kann nach dem Schema:



formuliert werden.

Reissert¹ beobachtete einen ähnlichen Ringschluss an einem analogen Ausgangsmaterial. Es gelang diesem Forscher, den o-Nitrobenzyl-malonester normal zu verseifen, wenn er auf ein Molekül des Esters zwei Moleküle einer 33prozentigen Natronlauge anwandte. Wurde mit grösserer Menge der gleichen Natronlauge gearbeitet, so erhielt er aus dem Ester, wie aus dessen Verseifungsprodukt, der o-Nitrobenzyl-malonsäure, eine der Baeyerschen isomere Indoxylsäure, die Reissert als n-Oxyindolcarbon-säure bezeichnet. Der Ringschluss entstand unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser nach dem Schema:

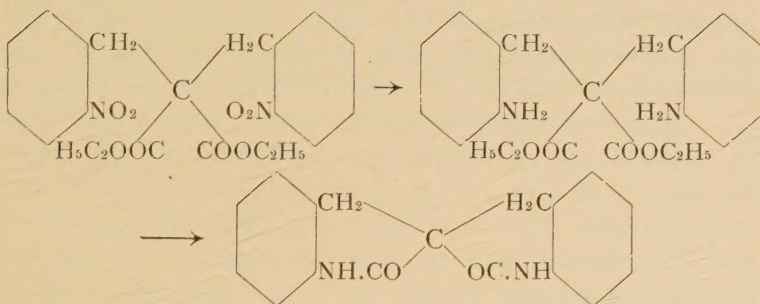


Auch aus dem Bis-o-Nitrobenzyl-malonester sind schon cyclische Verbindungen erhalten worden. So ver-

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIX, 639 (1896).

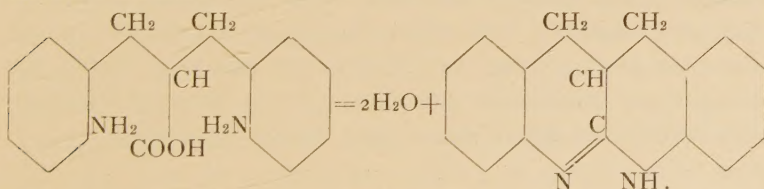
suchten *Lellmann* und *Schleich*¹ den Bis-o-Nitrobenzyl-malonester mit wässriger Kalilauge zu verseifen, was ihnen aber trotz tagelangen Kochens nicht gelang.

Als diese beiden Autoren den Ester mit Stannochlorid und Salzsäure reduzierten, erhielten sie eine Art verdoppelten Hydrocarbostyrils unter der Voraussetzung, dass intermediär der Bis-o-amidobenzyl-malonester entstanden war:



*Reissert*² gelang die Verseifung des Bis-o-nitro-benzyl-malonesters mit 38 prozentiger Salzsäure im Einschlussrohr; er kam aber nicht zu der dem Ester entsprechenden Bis-o-Nitrobenzyl-malonsäure, sondern zu der Bis-o-Nitrobenzyl-essigsäure.

Bei der Reduktion der Bis-o-Nitrobenzyl-essigsäure mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhielt der genannte Forscher nicht die zu erwartende Diamidobenzyl-essigsäure, sondern ein um zwei Moleküle Wasser ärmeres Produkt der Formel C₁₆H₁₄N₂, das Tetrahydronaphtinolin, das eine Kombination zweier Chinolinkerne darstellt:



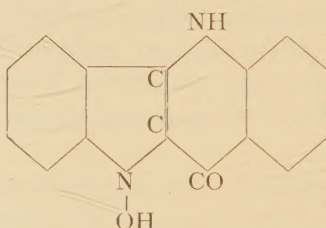
¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XX, 434 (1887).

² Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXVII, 2244 (1894).

Die Neigung des Bis-o-Nitrobenzyl-malonesters, bei der Einwirkung verseifender oder reduzierend wirkender Agentien in neue ringförmige Atomgruppierungen überzugehen, erhellt aus den angegebenen Beispielen, denen sich die Behandlung des Esters mit 50 prozentiger Natronlauge anschliesst.

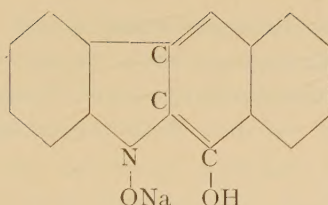
Die schwachsauren Eigenschaften des rotgelben Dioxychindolins, das mit Alkalien dunkelrote, in Wasser lösliche Salze bildet, lassen sich wohl am ehesten mit der Annahme erklären, den sauren Charakter der am Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppe zuzuschreiben.

Von den beiden Sauerstoffatomen scheint nur eines als salzbildende Hydroxylgruppe vorhanden zu sein, denn die mit Alkalien erhaltenen Salze enthalten nur ein Äquivalent Metall. Bei dem Farbumschlag zwischen Säure und Salz könnte man eventuell an eine Mitwirkung von Tautomerie denken, wonach der freien Säure die Formel:



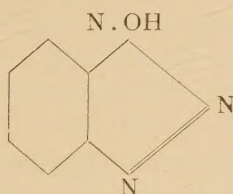
zükäme.

Die saure Natur der einen Hydroxylgruppe könnte die Umlagerung der anderen Molekelhälfte in die Chino- lonform veranlassen. Anders ist es bei den mit Alkalien hergestellten Salzen; da sind keine H'-ionen mehr vorhanden, sondern vom überschüssigen Alkali OH'-ionen, die eine Umlagerung zur Hydroxylverbindung unter Bildung eines dissoziationsfähigen sauren Wasserstoffatoms bewirken. Es käme dann dem Salze die Formel:



zu.

*Reissert*¹ hat bei seinen n-Oxyindolderivaten die saure Natur des am Indolstickstoff gebundenen Hydroxyls bewiesen, wie auch *Nietzki* und *Braunschweig*² beim Azimidol, das sich sogar wie eine starke Säure verhält, mit Alkalien leicht lösliche Salze bildet und ebenfalls eine am Stickstoff haftende Hydroxylgruppe in einem ringförmigen System besitzt, nämlich:



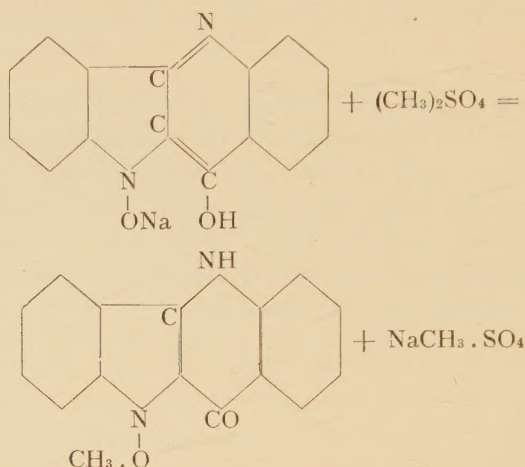
In der andern Hälfte der Dioxychindolinmolekel muss eine dem Oxychinaldin analoge Gruppierung angenommen werden. Oxychinaldin gibt aber auch Salze mit den Alkalien, weshalb der saure Charakter des Dioxychindolins auch durch die am Kohlenstoff sitzende Hydroxylgruppe erklärt werden könnte. Die beobachteten Umsetzungen machen jedoch die erstere Auffassung wahrscheinlicher.

Das Dioxychindolin reagiert mit salpetriger Säure, allein es gelang nie, ein einheitliches Produkt zu isolieren, ebenso wirkten Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Brom, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid. Das rote Natriumsalz des Dioychindolins, mit Dimethylsulfat behandelt, liefert einen gelben Methyläther, der nur eine Methylgruppe enthält, in Alkali nicht mehr

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXVII, 3381 (1894).

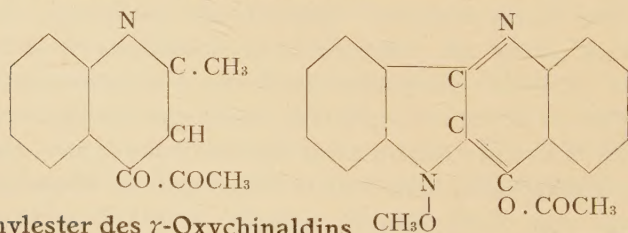
² Ber. der Deutsch. chem. Ges. XX, 434 (1887).

löslich ist und somit auch keine saure Hydroxylgruppe mehr enthalten kann, was auch daraus hervorgeht, dass sowohl Phosphortrichlorid wie auch Phosphorpentachlorid keine Einwirkung auf den Methyläther haben.



Conrad und Limpach¹ erhielten bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Natriumsalz des γ -Oxychinaldins eine lösliche Natriumverbindung des Oxychinaldinjod-methylats.

Wird der Dioxychindolinmethyläther in der Kälte mit Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht, so resultiert eine leicht verseifbare esterartige Acetylverbindung, in der die Acetylgruppe sich am Kohlenstoffatom befindet und die den mit Alkalien leicht verseifbaren Estern des γ -Oxychinaldins vergleichbar ist.²



Methylester des γ -Oxychinaldins

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXI, 1968 (1888).

² Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXI, 1967 (1888).

Versuche, dem Dioxychindolin die Hälfte seines Sauerstoffes zu entziehen, waren lange ohne Resultat, bis es gelang, in dem Phenylhydrazin das geeignete Reduktionsmittel zu finden.

Die Reduktion mit Phenylhydrazin geht in der Weise vor sich, dass neben Bildung des Reduktionsproduktes unter Entweichung von Stickstoff, Benzol und Wasser entsteht:



So wurden von *Barr*¹ aus dem o- und p-Nitrophenol mit Hilfe von Phenylhydrazin das o- und p-Amidophenol gewonnen, während *Walther*² die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins auf eine grosse Anzahl von Verbindungen übertrug. Ihm gelang die Darstellung von Hydrazobenzol durch Erhitzen von Azobenzol mit Phenylhydrazin auf 165° C., ferner erhielt der gleiche Forscher Anilin aus Nitrobenzol, o-Toluidin aus o-Nitrotoluol, m-Nitranilin aus Dinitrobenzol, o-Phenylendiamin aus o-Nitranilin, o- und p-Amidophenol aus den entsprechenden Nitrophenolen, o-Amidobenzoësäure aus o-Nitrobenzoësäure und aus Amidoazobenzol Phenylendiamin und Anilin.

Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte von Phenylhydrazin unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Cuprooxyd reduziert, wobei sich Anilin und Benzol bilden.

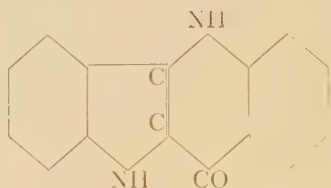
Das Dioxychindolin wird unter heftiger Reaktion von Phenylhydrazin beim Erhitzen am Rückflusskühler reduziert, die Verbindung verliert die Hälfte des Sauerstoffes und geht in Oxychindolin über, das einen schwach basischen Charakter besitzt. Mit Säuren entstehen Salze von der anomalen Zusammensetzung $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2\text{HCl}$, die sich den anomalen Salzen des Oxychindolins, des Pyridons

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XX, 1497 (1887).

² Journal für prakt. Chemie (neue Folge) Bd. 53, 443.

und Lutidons¹ anschliessen, in denen also auf zwei Äquivalente der Base je ein Äquivalent der Säure kommt.

Die gemachten Beobachtungen können am ehesten mit der Formel:



wiedergegeben werden, wonach die am Stickstoff sitzende Hydroxylgruppe durch die Einwirkung des Phenylhydrazins reduziert wäre.

γ -Oxychinaldin reagiert in keiner Weise mit Phenylhydrazin, kann also auch von ihm nicht reduziert werden; die dem Oxychinaldin entsprechende Molekelhälfte ist also bei meiner Reduktion des Dioxychindolins sicher intakt geblieben. Mit Säuren bildet γ -Oxychinaldin allerdings normale Salze, während das Oxychindolin, wie angegeben, anomale Salze liefert.

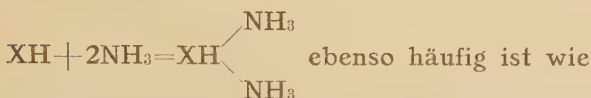
Werner² gibt eine reichliche Zahl von anomalen Ammoniumsalzen an, die er den Metallammoniak zuordnet und die ihn zu seiner Ammoniumtheorie³ führten. Der einfachste Ausdruck für die Ammoniumsalzformel ist: $X (H \text{ } NH_3)$, es ist also das Ammoniakmolekül durch eine Nebenvalenz an das Wasserstoffatom der Säure gebunden. Der Wasserstoff der Säure spielt somit in den Ammoniumsalzen die gleiche Rolle wie das Metallatom der Metallsalze in den durch Ammoniak anlagerung gebildeten Metallammoniak, wie z. B. Platin und Cobalt in $Cl_2Pt (NH_3)_3$ und $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$. Es ist charakteristisch für diese Metallammoniak, dass ihre Säurereste die gleiche Funktion besitzen wie in den Verbindungen, aus denen sie durch Anlagerung von Ammoniak entstanden sind.

¹ P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamoglu, Chem. Ztg., 26. Jahrg. 1043 (1902).

² Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXXVI, 147 (1903).

³ Zeitschr. für anorgan. Chemie, 3, 327.

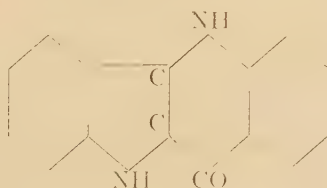
Werner fand nun, dass bei den salzartigen Verbindungen von Säure mit Aminen ein Säurewasserstoffatom ebenso oft zwei wie ein Ammoniakmolekül zu addieren vermag, dass also:



$\text{XH} + \text{NH}_3 = \text{XH} \cdot \text{NH}_3$ für Ammoniak und einfache Amine.

Ausser in den angegebenen Fällen gibt es auch anormale Salze beim Hydroxylamin, Acetanilid, Piperin, beim Methyl- und Aethylphtalimidin, seltener aber bei den einfachen Aminen, bei denen die normalen Salze die Regel sind.

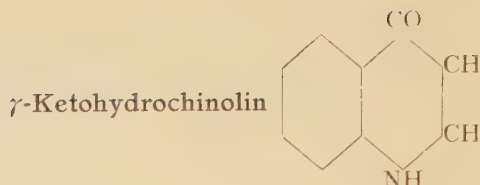
Durch die Beobachtung, dass durch die Reduktion mit Phenylhydrazin bei höherer Temperatur und mit einem reichlichen Ueberschuss des Reagenzes auch das zweite Sauerstoffatom aus dem Dioxychindolin entfernt wird, ist der Beweis für die Formel:



etwas geschwächt; allein es ist doch sicher anzunehmen, dass die am Stickstoff stehende Hydroxylgruppe weniger fest gebunden ist, als die am Kohlenstoff haftende, darum wird diese bei der Reduktion zuerst entfernt werden.

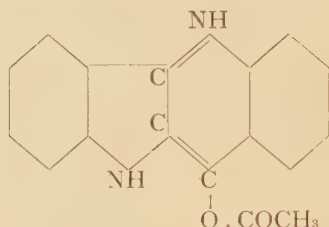
Auch beim Oxychindolin wird eine Tautomerie in der Art vorliegen, dass eine intramolekulare Verschiebung des Wasserstoffatoms vor sich geht; wäre eine beständige CO- und NH-Gruppe vorhanden, so müsste, wie bei dem von *Reissert*¹ hergestellten

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXI, 1362 (1888).



eine beständige Acetylverbindung und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon entstehen. Statt dessen resultiert eine leicht zersetzbare esterartige Acetylverbindung und durch den Phenylhydrazinüberschuss ein weiteres Reduktionsprodukt, das Chindolin, das aber besser auf eine später anzugebende Weise erhalten wird.

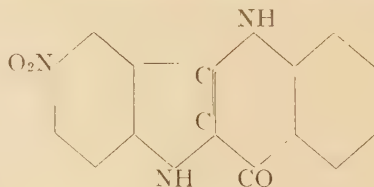
Die esterartige Acetylverbindung des Oxychindolins, die bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht, ist nach



zu formulieren.

Nach der für das Oxychindolin angenommenen Formel ist dieses auch mit dem Carbazol vergleichbar und reagiert dementsprechend mit salpetriger Säure; leider gelang es auch in diesem Falle nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren.

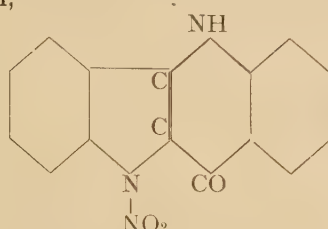
Bei der Nitrierung, die wie beim Carbazol¹ nach der Aufschwemmung mit Eisessig vorgenommen wurde, entsteht eine rote Nitroverbindung, der wohl die Formel



zuzuschreiben ist.

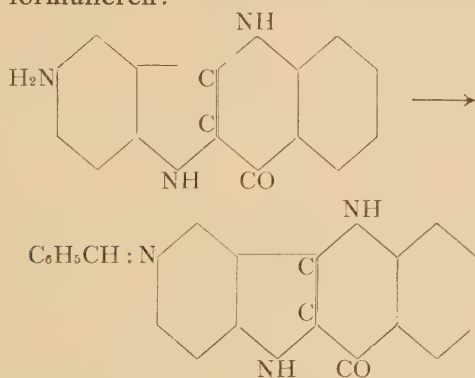
¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIV, 278 (1891).

Wäre die Nitrogruppe an die NH-Gruppe des Indolkernes gebunden,



so würde die Reduktion zum Amino-oxychindolin und dessen leichte Ueberführung in das Benzal-amino-oxychindolin kaum vor sich gehen. Es würde eine Abspaltung der NO^2 -Gruppe bei der Reduktion erfolgen, wie dies beim Nitrosoindol¹ der Fall ist.

Das Amino-oxychinolin und das mit Benzaldehyd hergestellte Condensationsprodukt sind somit in folgender Weise zu formulieren:



Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist der basische Charakter verschwunden und der saure so stark geworden, dass eine Acetylierung nicht mehr möglich ist.

Die Reduktion zum Aminooxychindolin verläuft am besten mit Schwefelnatrium und Schwefel in alkoholischer Lösung, ein Verfahren, das in dem Patent von *Dr. J. Kunz*² über die Reduktion von Nitrokörpern ausführlich beschrieben ist.

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIII, 2299 (1890).

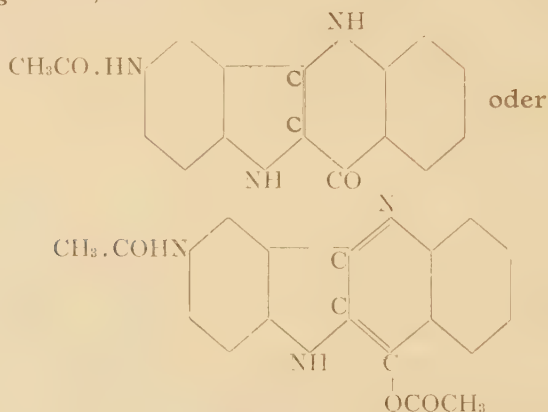
² Deutsches Reichspatent No. 144809.

Allgemein gefasst verläuft die Reaktion mit dem Natriumdisulfid derart, dass der Nitrokörper in das Amin übergeht und Natriumthiosulfat entsteht:



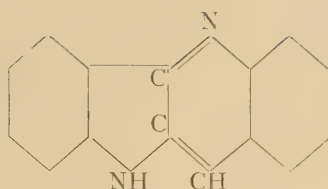
Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Aminoxychindolin führt zu einem Gemisch schwer zu trennender Verbindungen; eine geringe Menge eines in farblosen glänzenden Blättchen kristallisierenden Körpers, der bei 190 Grad schmilzt, konnte isoliert werden; von einer Analyse musste der geringen Menge wegen abgesehen werden.

Da wohl auch die Hydroxylgruppe des Oxychindolinrestes mit dem Essigsäureanhydrid reagieren könnte, so liegt eine Möglichkeit zum Entstehen verschiedener Verbindungen vor, z. B.:



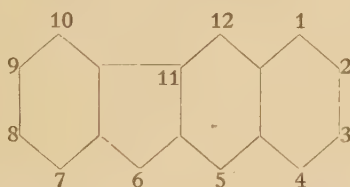
Wie oben angegeben, bei energischer Reduktion mit Phenylhydrazin, besser aber beim Arbeiten mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr bei 150° C. wird dem Dioxychindolin aller Sauerstoff entzogen und es resultiert das jodwasserstoffsäure Salz des Chindolins, der Muttersubstanz sämtlicher Derivate.

Durch Zersetzung mit Natronlauge resultiert das Chindolin, eine Base vom Schmelzpunkt 247–48° C., der die Formel:



zugeschrieben wird.

Die Nummerierung des Kerns könnte etwa in folgender Weise durchgeführt werden:



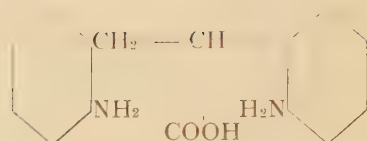
hiedurch ist eine präzise Bezeichnung der Derivate ermöglicht.

Chindolin ist isomer mit einer von *Gabriel* und *Feschbach*¹ erhaltenen Base vom Schmelzpunkt 342—43° C., die von den genannten Forschern als Chinindolin² bezeichnet wurde.

Es gelang ihnen, durch Verseifung des o-Dinitrocyandibenzyls die o-Dinitrodibenzylcarbonsäure zu erhalten, die ihrerseits in Ammoniak gelöst und mit Ferro-sulfat reduziert, eine Base lieferte, bei der die Anzahl der Wasserstoffatome um 2 geringer war, als zu erwarten stand. Verwandelt man in dem o-Dinitrocyandibenzyl die Cyan- in die Carboxylgruppe, die Nitro- in die Amidogruppen, so gelangt man zu einer Verbindung:

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. XXX, 3020 (1897).

² Die neue Base sollte erst als ana-Chinindolin dem älteren Isomeren, dem dann die Bezeichnung peri-Chinindolin zugekommen wäre, gegenüber gestellt werden. Einem Vorschlage des Herrn Dr. Decker entspricht die Aenderung des Namens in Chindolin, da eine solche Bezeichnung die etwa unberechtigter Weise vermuteten Beziehungen der neuen Base zum Chinin ausschliesst.

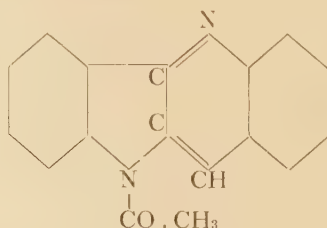


die auf der linken Hälfte als Abkömmling der o-Amidohydrozimmtsäure, auf der rechten als ein solcher der o-Amidophenylelessigsäure betrachtet werden kann. Da nun einerseits die o-Amidohydrozimmtsäure sich zum Hydrocarbostyryl, andererseits die o-Amidophenylelessigsäure zum Oxindol anhydriert, so könnte unter Austritt zweier Moleküle Wasser die Bildung eines Körpers $C_{15}H_{12}N_2$ erfolgen, statt dessen hatte die neue Verbindung die Formel $C_{15}H_{10}N_2$.

*Gabriel und Eschenbach*¹ stellen zwei Strukturformeln für die neue Verbindung auf:



ohne sich für die eine oder die andere zu entscheiden. Die Anwesenheit einer Imidogruppe wurde durch die leichte Ueberführung in ein Monoacetylderivat bewiesen, das bei 185 Grad schmilzt, während das von mir mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylchindolin

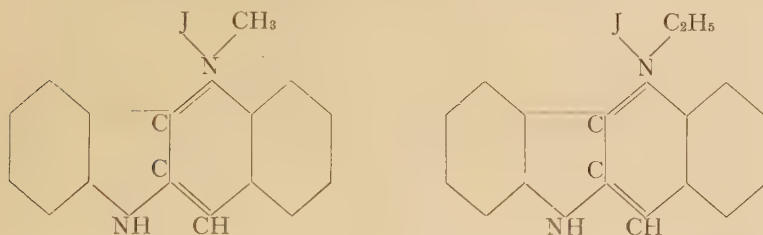


bei 177—78 Grad schmilzt.

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. XXX, 3020 (1897).

Mit Säuren liefert das Chindolin gelbgefärbte Salze von normaler Zusammensetzung $C_{15}H_{10}N_2HX$, so das Chlorhydrat, das Jodhydrat, das Nitrat und Picrat.

Chindolin vereinigt sich leicht mit den Alkyljodiden, von denen das Jodmethylat und Jodaethylat



untersucht worden sind. Die gleichen Verbindungen konnten auch auf einem anderen Wege erhalten werden; bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das Dioxychindolin im Rohr tritt Reduktion zu Chindolin ein und das frei werdende Jod gibt mit den entstandenen Chindolinjodalkylaten prächtig kristallisierte Perjodide, die auch bei der Behandlung von Oxychindolin mit Jodalkylen im Rohr entstehen und denen die Zusammensetzung



zukommt. Mit wässriger schwefliger Säure behandelt gehen die Perjodide in die normalen Jodalkylate über, mit Hilfe von alkoholischer Picrinsäurelösung entstehen die normalen Picrate.

Das Chindolinjodmethylat und das Chindolinjodaethylat sind gelbe kristallisierende Verbindungen von äusserst bitterem Geschmacke, wie dieser den Salzen ähnlich zusammengesetzter quarternärer Basen zukommt¹. Auf Seide ziehen die Lösungen der Chindolinjodalkylate in Wasser mit schönem Gelb.

Salpetrige und Salpetersäure wirkten nur salzbildend auf die Base ein, niemals gelang es, eine Nitroso- oder Nitroverbindung zu erhalten, da bei Anwendung konzentrierter Agentien das Chindolin stets zerstört wurde.

¹ Decker, Journ. für prakt. Chemie, Bd. VL, n. F., S. 182.

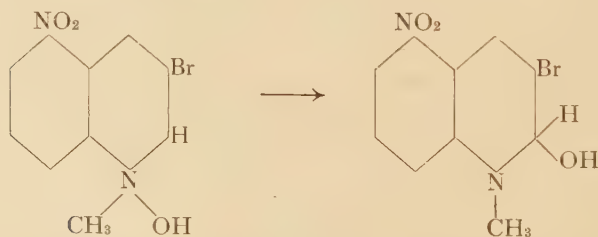
Durch Natronlauge wird die wässrige Lösung der Chindolinjodalkylate dunkelrot gefällt; das entstehende Produkt ist eine Pseudobase, die mit Säuren, schon mit Kohlendioxyd, die gelben quarternären Salze zurückbildet.

Pseudobasen sind nach *Hantzsch*¹ ätherlösliche Ammoniumbasen, also Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften. So ist ihnen die neutrale Reaktion, die Unlöslichkeit in Wasser und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eigen, Eigenschaften, die auch der aus Chindolinjodmethylat hergestellten Pseudobase zukommen. Meistens sind die Pseudoammoniumbasen Carbinole, da das primär gebildete Ammoniumhydrat durch Umlagerung in das Pseudoammoniumhydrat übergeht:



dass also das am Stickstoff sitzende Hydroxyl sich an ein Kohlenstoffatom des mehrwertigen Radikals festsetzt.

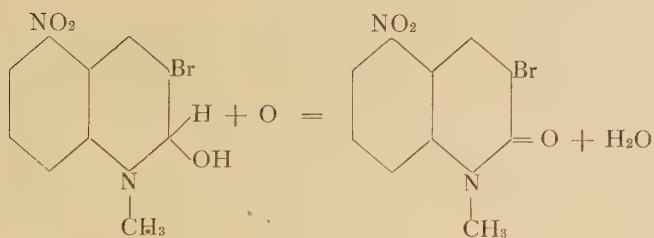
*Decker*² nimmt beim α -Nitro- β -Bromchinolinmethylumhydroxyd auch eine Umlagerung der Ammoniumbase in ein Carbinol an:



das als sekundärer Alkohol sich zum α -Nitro- β -Brom-n-Methyl- α -chinolon oxydiert:

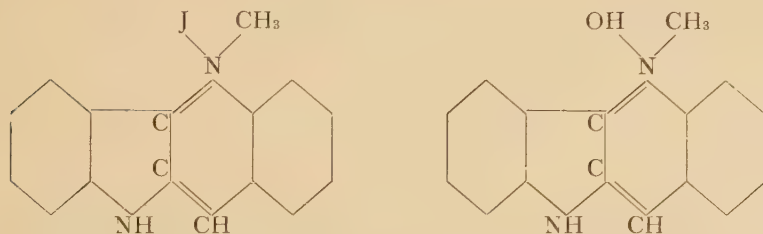
¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. XXXII, 3109 (1899).

² Journal für prakt. Chemie, neue Folge, Bd. 45, 168 und Ber. d. chem. Ges. Bd. XXXVI, 1205 (1903).



Experimentelle Stützen für diese Auffassung konnten bis jetzt noch nicht gefunden werden.

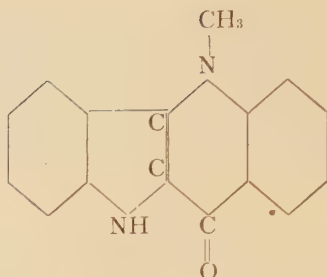
Man kann nun annehmen, dass aus dem Methylchindoliniumjodid intermediär das Methylchindoliniumhydroxyd entsteht:



das sich unter Verschiebung der Hydroxylgruppe zu der roten Pseudobase umlagert, die neutrale Reaktion zeigt, in Wasser unlöslich ist, wohl aber von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

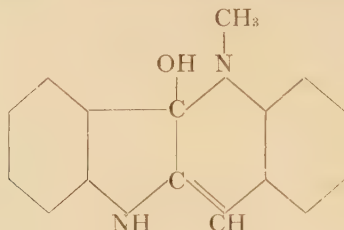
Diese Eigenschaften stimmen mit den von *Hantzsch*¹ für die Pseudobasen als charakteristisch angegebenen völlig überein; eine Verschiebung der Hydroxylgruppe in die p-Stellung scheint ausgeschlossen, denn die rote Pseudobase konnte nicht mit Kaliumferricyanid und 20 prozentiger Natronlauge zu einem „Chindolon“ oxydiert werden, das als

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. XXXIII, 3109 (1899).



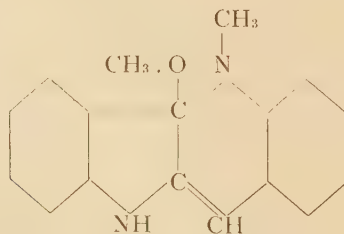
hätte formuliert werden müssen.

Es muss wohl eine Wanderung der Hydroxylgruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom angenommen werden, was für das „Methylchindolanol“ zu der Formel



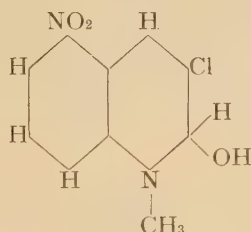
führt.

Es ist schwierig, diese Verbindung ganz rein zu erhalten, weil die letzten Spuren von Methylchindoliniumjodid schwer zu entfernen sind und es ab und zu vorkommt, dass eine Rückverwandlung in Chindolin mitunterläuft. Nur aus Methylalkohol waren schöne Kristalle zu erhalten, so dass es nicht ausgeschlossen ist, dass ich durch die Einwirkung des Methylalkohols einen Methyläther erhalten habe. Dieser wäre in folgender Weise zu formulieren:

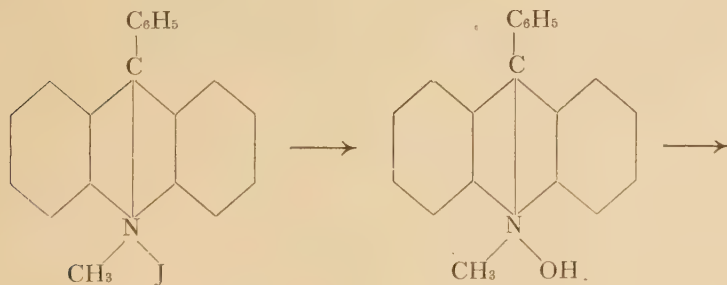


*Decker*¹ erhielt beim Kristallisieren seiner Pseudoammoniumhydroxyde aus Alkoholen fast immer Verbindungen, die an Stelle des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatoms eine Alkylgruppe, je nach dem angewandten Alkohol, enthielten. Diese Verbindungen werden von ihm als Aether des Ammoniumhydroxyds aufgefasst und als „Ammoniumalkoholate“ bezeichnet.

Es sind auch einige Fälle bekannt, in denen aus ähnlich zusammengesetzten quaternären Salzen nach Fällung mit Natronlauge das Carbinol kristallisiert erhalten wurde, so beim 5-Nitro-3-chlor-2-oxy-1-methyl-1, 2-dihydrochinolin:

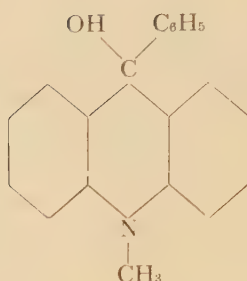


und bei dem aus dem Phenylacridiniodmethylat gewonnenen Carbinol, das sich nach *Hantzsch*² in das Methylphenylacridol umlagert:

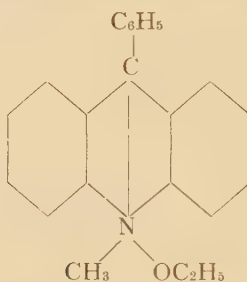


¹ Journal für prakt. Chemie Bd. 45 (neue Folge) 161.

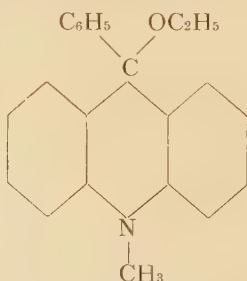
² Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. XXXII, 3109 (1899).



Decker nimmt keine Verschiebung der Hydroxylgruppe an, da sich die Verbindung nicht zu einem ketonartigen Körper oxydieren liess, obwohl alle Eigenschaften, wie neutrale Reaktion, Unlöslichkeit im Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, für die Pseudobase, also eine Verschiebung der Hydroxylgruppe, sprechen. Der genannte Forscher formuliert den aus Phenylacridiniumhydroxyd gewonnenen Aether demgemäss als:



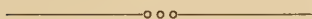
während nach der von *Hantzsch* beobachteten Bildung von Phenylmethylnaphthalenol der Aether als:



betrachtet werden muss.

Da die Bildung der Pseudobase durch eine Wanderung der Hydroxylgruppe bedingt wird, auch in Fällen, wo keine Oxydation zu ketonartigen Körpern möglich ist, wie z. B. beim Methylacridol, so dürfte eine Bezeichnung wie „Ammoniumalkoholat“ nicht geeignet sein, das richtige Bild zu geben.

Ob in der aus dem Methylchindoliniumjodid erhaltenen Verbindung die Pseudobase oder deren Aether vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden.



EXPERIMENTELLER TEIL.

5—6-Dioxychindolin.

Nach einer Reihe von Versuchen mit wässriger wie auch alkoholischer Kali- und Natronlauge in wechselnden Mengenverhältnissen hat sich die folgende Darstellungsmethode als die praktischste ergeben.

In einem geräumigen Kochkolben werden 50 gr. Bis-o-nitrobenzyl-malonester in 500 gr. Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und ihr, während sie mit einem gut funktionierenden Rückflusskühler in Verbindung bleibt, allmählich eine heisse Lösung von 50 gr. Natriumhydroxyd in 50 gr. Wasser zugegeben. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass der Kochkolben event. mit kaltem Wasser gekühlt werden kann, denn die Flüssigkeit gerät manchmal in solch starkes Sieden, dass unter Umständen ein Teil des Kolbeninhalts durch den Kühler fortgeschleudert wird. Während des Siedens verändert die Flüssigkeit ihre Farbe durch Uebergang von Gelb über Braun in ein tiefes Dunkelrot, wobei gleichzeitig eine reichliche Abscheidung von Natriumcarbonat stattfindet. Man lässt bis zum Erkalten stehen und filtriert die Soda ab, die noch mit Alkohol ausgewaschen wird, bis sie völlig weiss geworden und damit das gesamte dunkelrote Natriumsalz entfernt ist. Der alkoholischen Lösung wird durch Destillation der grösste Teil des Alkohols entzogen, wobei auf das starke Schäumen der kochenden Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen ist, die nur zu leicht übersteigt und dann wesentliche Verluste bedingt. Ist der Inhalt des Kolbens auf 150 bis 200 ccm abdestilliert, so wird er in eine Porzellanschale gegossen

und zur Kristallisation bei Seite gestellt. Nach wenigen Stunden ist die ganze Masse erstarrt und stellt dann eine braunschwarze Substanz dar, in der man an der Oberfläche die dunkelroten feinen Nadelchen des Natriumsalzes der neuen Verbindung erkennen kann.

Die völlige Entfernung der Mutterlauge macht einige Schwierigkeit, da ein nicht genügend gereinigtes Natriumsalz ein Dioxychindolin liefert, das zu den später anzustellenden Versuchen untauglich ist.

Man sammelt das dunkelrote Salz auf einer geräumigen Porzellannutsche, befreit es durch Absaugen von der Lauge, bringt es wieder in die Schale und rührt das Salz so oft mit 10-prozentiger wässriger Natronlauge, in der es unlöslich ist, an, bis die abtropfende Flüssigkeit farblos ist. Wird das Auswaschen nur auf der Nutsche besorgt, so kann man mitunter tagelang mit dieser Arbeit zu tun haben, während die angegebene Methode in verhältnismässig viel rascherer Zeit zu einem Abschluss führt. Ist das Salz gereinigt, und ihm die überschüssige Natronlauge so weit als möglich entzogen, so wird es in Alkohol, der es mit violetter Farbe aufnimmt, gelöst (Wasser gibt eine rote Lösung) und die Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Unter starkem Farbumschlag in Rotgelb fällt ein nahezu amorpher dicker Niederschlag aus, der sich nur langsam absetzt; er wird gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus letzterem umkristallisiert.

Wird zur Fällung konzentrierte Essigsäure angewandt, so fällt die Umkristallisierung aus Alkohol noch viel schwerer, als bei Anwendung verdünnter Säure, es scheint, dass konzentrierte Säure mehr amorphe Teile ausscheidet. Aus den Mutterlaugen des rohen Natriumsalzes konnte das Natriumsalz der Bis-o-Nitrobenzyl-essigsäure isoliert werden und aus diesem die freie Säure, die durch den Schmelzpunkt 149° C. identifiziert wurde. Andere Produkte dem harzigen Rückstand zu entziehen, gelang nicht.

Das Umkristallisieren wurde anfänglich mit Hilfe eines Soxhletapparates versucht, dabei trat aber fast immer Zersetzung eines Teiles des Dioxychindolins in dem Kochgefäss ein, wenn dessen Inhalt einige Stunden im Sieden erhalten wurde. Um eine Zersetzung zu verhüten, gebrauchte ich zum Umkristallisieren grosse Mengen von Alkohol, da aus einem Liter gesättigter Lösung kaum $\frac{1}{2}$ gr. reines Dioxychindolin sich ausschied.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man ein feines rotes Kristallpulver, das bei 300° noch nicht schmilzt.

Die Ausbeute an Dioxychindolin beträgt $33\frac{0}{10}$ der theoretisch möglichen Menge.

Dioxychindolin löst sich leicht in Alkalihydroxyden, kaum in Alkalicarbonat oder Ammoniak; Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin lösen das Dioxychindolin in geringer Menge, es wird aber von diesen Lösungsmitteln beim Kochen zersetzt. Wasser, Aether, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol lösen nicht; konzentrierte Salzsäure ist ohne Einwirkung, konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure lösen die Substanz, erstere unter Grünfärbung, letztere unter braunroter Färbung, dabei wird aber das Dioxychindolin völlig zerstört. Es wurden mit dem Dioxychindolin eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um durch geeignete Reaktionen die Hydroxylgruppe nachzuweisen. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen, die Behandlung mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid allein und in Mischung mit Phosphoroxychlorid. Ueberall trat eine Reaktion ein, aber nie gelang es mir, ein einheitliches Produkt zu erzielen, häufig wurde die ganze Masse zerstört. Einzig die Methylierung und Reduktion waren von Erfolg. Ferner wurden studiert: Die Reaktion mit salpetriger Säure durch direktes Einleiten von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ (aus Arsenigsäureanhydrid und Salpetersäure entwickelt)

oder durch Zersetzung mit Natriumnitrit in der Reaktionsmasse, und die Einwirkung von Brom.

Analysen:

I.	0,1549 gr.	Substanz	gaben	0,4084 gr.	CO ₂ und
				0,0631 gr.	H ₂ O
II.	0,2304 gr.	„	„	0,6072 gr.	CO ₂ und
				0,0889 gr.	H ₂ O
III.	0,1839 gr.	„	„	18,5 ccm.	Stickstoff bei
				20° C. und	727,5 mm Druck
IV.	0,1352 gr.	„	gaben	13,6 ccm.	Stickstoff bei
				21° C. und	729,1 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:			
für C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ :	I	II	III	IV
C = 71,96 %	71,91 %	71,88 %	—	—
H = 4,02 %	4,55 %	4,31 %	—	—
N = 11,23 %	—	—	11,04 %	11,01 %

Natriumsalz des 5-6-Dioxychindolin.

Das in der angeführten Weise von der Mutterlauge befreite und gewaschene Natriumsalz wird in natriumhydroxydhaltigem Alkohol, wodurch die Zersetzung, die schon durch das Kohlendioxyd der Luft eintritt, hintangehalten wird, gelöst und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkristallisiert. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier wird im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Schwefelsäure abgeraucht. Es ist nicht möglich, das Salz völlig frei von Natriumhydroxyd zu erhalten, weshalb auch die bei der Analyse erhaltene Zahl wesentlich von der berechneten abweicht. Immerhin geht aber aus dem Resultat hervor, dass nur ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist. Die feinen gekrümmten dunkelroten Nadelchen lassen sich ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht aufbewahren.

Analyse:

0,1468 gr. Substanz gaben 0,0520 gr. Na₂ SO₄

Berechnet für	Gefunden:
$C_{15} H_9 N_2 O_2 Na :$	
Na = 8,46 %	11,49 %
Berechnet für	
$C_{15} H_8 N_2 O_2 Na_2 :$	
Na = 15,66 %	

5 -6-Dioxychindolin 6-Methyläther.

In einem starkwandigen Erlenmeyerkolben werden 2,5 gr. Dioxychindolin in 25 ccm 10 prozentiger wässriger Natronlauge eingetragen, wobei das in starker Natronlauge unlösliche Salz entsteht. Durch tüchtiges Umschütteln wird ein gleichmässiger Salzbrei hergestellt, dieser durch Einstellen in Eis gut gekühlt und ihm alsdann 10 gr. Dimethylsulfat zugegeben. Man verschliesst das Gefäss mit einem gut schliessenden Gummizapfen und schüttelt unter abwechselnder Kühlung so lange, bis der Geruch nach Dimethylsulfat nahezu verschwunden ist und sich der in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Methyläther abgeschieden hat. Man kann diesen Punkt auch darin erkennen, dass von der dunkelroten Farbe des Salzes nichts mehr zu sehen ist; nach ungefähr 10 Minuten ist die Reaktion zu Ende. Während der Methylierung ist von Wichtigkeit, dass durch Lüften des Zapfens der entstehende Druck ausgeglichen wird, da sonst eine Zertrümmerung des Gefässes vorkommen kann. Wird ohne Kühlung gearbeitet, so verharzt die ganze Masse und ein kristallisierendes Produkt ist nicht mehr zu gewinnen. Nach dem Absaugen wird aus Alkohol umkristallisiert, worauf die gelben glänzenden Nadeln einen Schmelzpunkt von $184^{\circ} C$. zeigen.

Der Dioxychindolinmethyläther ist ausser in Alkohol auch in Aether und Benzol löslich; mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhitzt, entsteht das später zu beschreibende jodwasserstoffsäure Salz

des Chindolins, da erst Verseifung und darauf eine Reduktion und Salzbildung eintritt.

Analysen:

I. 0,1998 gr.	Substanz	gaben	0,5327 gr. CO ₂ und 0,0887 gr. H ₂ O
II. 0,1897 gr.	„	„	0,5075 gr. CO ₂ und 0,0873 gr. H ₂ O
III. 0,1510 gr.	„	„	14,4 ccm N bei 19° C. und 748,6 mm Druck
III. 0,1504 gr.	„	„	14,2 ccm N bei 19° C. und 748,6 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden:

C₁₆ H₁₂ N₂ O₂:

	I	II	III	IV
C = 72,68 %	72,71 %	72,96 %	—	—
H = 4,57 %	4,96 %	5,14 %	—	—
N = 10,63 %	—	—	10,85 %	10,55 %

Molekulargewichtsbestimmung, ausgeführt nach der ebullioscopischen Methode von Beckmann. Lösungsmittel Benzol mit der molekularen Siedepunkterhöhung 50,00 (Ostwald). Berechnung mit der Formel

$$M = K \frac{s}{\Delta L}$$

wo Δ die Siedepunkterhöhung, s die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittels und M das gesuchte Molekulargewicht der Substanz ist. Der Konstanten K kommt der Wert 5000 zu.

I. $s = 0,1249$ gr.	$L = 20$ gr.	$\Delta = 0,12$
II. $s = 0,1464$ gr.	$L = 20$ gr.	$\Delta = 0,15$

M : Berechnet 264,

gefunden 260,2 und 266.

5=Acetyl 5—6=Dioxychindolin 6=Methyläther.

Ohne Erwärmen werden 2 gr. des Dioxychindolin-methyläthers in 10 gr. Essigsäureanhydrid gelöst und durch Eiswasser gefällt. Will man die Acetylierung durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder gar durch Kochen mit dem Essigsäureanhydrid beschleunigen, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, aus der kein kristallisierendes Produkt mehr zu isolieren ist. Die amorphe Fällung wird nach dem Festwerden, wobei zu sorgen ist, dass die Temperatur nicht über 0 Grad steigt, abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus absolutem Alkohol durch Ausrühren aus der warmen Lösung umkristallisiert. Die kleinen grünlichweissen Nadeln werden im Vakuum-exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schmelzen dann unter Zersetzung bei 148 ° C. Verdünnter Alkohol wirkt schon bei geringem Erwärmen verseifend.

Analysen:

I.	0,1690 gr. Substanz	gaben	0,4390 gr. CO ₂ und 0,0771 gr. H ₂ O
II.	0,1646 gr.	„ „	0,4262 gr. CO ₂ und 0,0743 gr. H ₂ O
III.	0,1437 gr.	„ „	11,9 ccm N bei 23° C. und 742,8 mm Druck
IV.	0,1752 gr.	„ „	14 ccm N bei 20° C. und 744,5 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden:

C₁₈ H₁₄ N₂ O₃:

C = 70,55 %

H = 4,60 %

N = 9,17 %

I

70,84 %

5,10 %

—

II

70,62 %

5,04 %

—

III

—

—

9,14 %

IV

—

—

8,90 %

5-Oxychindolin.

Zur Reduktion werden 5 gr. Dioxychindolin mit 10 gr. Phenylhydrazin in einem kleinen Rundkolben, der mit einem Steigrohr versehen ist, während 4 Stunden im Oelbade auf 100° C. gehalten; es entweichen unter Aufschäumen der Reaktionsmasse Stickstoff und Benzol. Stärkeres Erhitzen als 100° C. ist möglichst zu vermeiden, schon wenige Grad über 100 beginnt eine äusserst heftige Reaktion, die sich rasch durch die ganze Masse fortsetzt, so dass trotz Steigrohres der Kohleninhalt fortgeschleudert wird und der Rückstand aus Chindolin besteht. Die energische Reduktion entzieht das zweite Sauerstoffatom.

Ist nach vierstündigem Erhitzen auf 100° C. eine reichliche Ausscheidung gelb gefärbter Kristalle aufgetreten und selbst bei mikroskopischer Betrachtung eines Tropfens der Reaktionsmasse kein unverändertes Dioxychindolin, das sich in Phenylhydrazin nicht löst, mehr zu finden, so lässt man erkalten. Die Reaktionsmasse wird mit Aether verdünnt, in dem das Monoxychindolin unlöslich ist, das rohe Produkt abgesaugt, mit Aether vom Phenylhydrazin völlig befreit und darauf aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol mehreremal umkristallisiert.

Die äusserst regelmässigen gelben Rhomben sind unlöslich in wässriger Natronlauge, alkoholische nimmt sie mit rotgelber Farbe auf. Aether, Benzol und Toluol lösen das Oxychindolin nicht, das bis 300° C. nicht schmilzt.

Oxychindolin ist eine Base, die mit Säuren anomale Salze der Zusammensetzung $(C_{15}H_{10}N_2O)_2 HCl$ bildet.

Analysen:

I.	0,1964 gr.	Substanz	gaben	0,5548 gr. CO_2 und 0,0792 gr. H_2O
II.	0,1796 gr.	„	„	0,5060 gr. CO_2 und 0,0759 gr. H_2O
III.	0,1676 gr.	„	„	18,6 ccm N bei 21° C. und 727,4 mm Druck
IV.	0,1345 gr.	„	„	14,4 ccm N bei 19° C. und 739,2 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:			
C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O:	I	II	III	IV
C = 76,87 %	77,04 %	76,84 %	—	—
H = 4,30 %	4,51 %	4,72 %	—	—
N = 12,00 %	—	—	12,12 %	11,98 %

Chlorhydrat des 5-Oxychindolins.

Zur Gewinnung des Chlorhydrates werden 2 gr. der Base unter Erwärmung in Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sie eine stark gelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten scheiden sich die auch in Wasser löslichen gelblichen seidenglänzenden Nadeln aus, in denen, wie bei dem nachher anzugebenden Picrat, auf zwei Aequivalent der Base ein Aequivalent der Säure kommt.

Analyse:

0,1517 gr. Substanz gaben 0,0425 gr. Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden:
(C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O) ₂ HCl:	
Cl == 7,02 %	6,92 %

Picrat des 5-Oxychindolins.

Die Lösung des Oxychindolins in Alkohol wird mit Picrinsäurelösung angesäuert, mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und alsdann zur Kristallisation bei Seite gestellt. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die gelben kleinen glänzenden Nadeln rein.

Analysen:

I. 0,1660 gr. Substanz gaben 0,3780 gr. CO₂ und 0,0530 gr. H₂O.
 II. 0,1778 gr. „ „ 23,4 ccm N bei 22° C. und 726,8 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:	
(C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O) ₂ C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH:	I	II
C = 61,94 %	62,10 %	—
H = 3,32 %	3,57 %	—
N = 14,09 %	—	14,28 %

5=Acetyl-5=Oxychindolin.

Auch bei dieser Acetylierung muss das Kochen mit Essigsäureanhydrid vermieden werden, da sonst Zersetzung eintritt und ein kristallisiertes Produkt nicht mehr zu erhalten ist.

Es werden 2 gr. Oxychindolin in 10 gr. Essigsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst; die Lösung wird mit Eiswasser gefällt. Die ausgefallene Acetylverbindung wird abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus absolutem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Von wässrigem Alkohol werden die gelblichweissen kleinen Nadeln, die bis 300° C. nicht schmelzen, leicht verseift.

Analysen:

I. 0,1723 gr. Substanz	gaben	0,4680 gr. CO ₂ und 0,0690 gr. H ₂ O
II. 0,2152 gr.	„ „	0,5838 gr. CO ₂ und 0,0853 gr. H ₂ O
III. 0,1725 gr.	„ „	18,9 ccm N bei 21° C. und 719,6 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ :	I	II	III
C = 73,86 %	74,08 %	73,99 %	—
H = 4,37 %	4,47 %	4,43 %	—
N = 10,17 %	—	—	10,10 %

9-Nitro-5-Oxychindolin.

Oxychindolin wird in Essigsäure in der Wärme des Wasserbades gelöst, die Lösung heiss filtriert und ihr, so lange sie noch warm ist, die mit Essigsäure verdünnte berechnete Menge konzentrierter Salpetersäure zugesetzt. In wenigen Minuten färbt sich die erst gelbe Lösung rot, worauf das Nitrooxychindolin in feinen roten Nadelchen ausfällt. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Essigsäure oder Nitrobenzol mehrmals umkristallisiert. Aus Essigsäure erhält man rote Nadelchen, während aus Nitrobenzol das bis 300° C. nicht schmelzende Nitrooxychindolin in roten glänzenden Blättchen kristallisiert.

Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und Toluol nehmen nur Spuren des Nitrokörpers auf; er ist auch in konzentrierter Salzsäure schwer löslich, wird aber leicht von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen, ohne aus dieser Lösung unverändert wieder herauszukommen. Wässrige Natronlauge ruft keinerlei Veränderung hervor, alkoholische Natronlauge gibt eine blaue Lösung, die schon durch das Kohlendioxyd der Luft, durch Mineral- oder organische Säuren das rote Nitroprodukt unverändert zurückbilden lässt.

Analysen:

- I. 0,1728 gr. Substanz gaben 0,4094 gr. CO₂ und
0,0526 gr. H₂O
II. 0,1687 gr. „ „ 23,1 ccm N bei 20° C.
und 728 mm Druck.

Berechnet für



$$\text{C} = 64,47 \%$$

$$\text{H} = 3,24 \%$$

$$\text{N} = 15,09 \%$$

Gefunden:

I II

$$64,62 \%$$

$$3,40 \%$$

$$15,03 \%$$

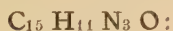
9-Amino-5-Oxychindolin.

5 gr. Nitrooxychindolin werden mit 50 gr. Alkohol aufgeschwemmt und in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung eine vorher hergestellte heisse Lösung von 1,5 gr. wasserfreiem Schwefelnatrium und 0,6 gr. Schwefel in 10 gr. Wasser zugefügt. Unter beständigem Erwärmen ist in kurzer Zeit eine gelbbraune Lösung eingetreten, woran sich die Beendigung der Reaktion erkenntlich macht. Es wird heiss filtriert und zur Kristallisation bei Seite gestellt; nach Verlauf eines Tages scheidet sich das Aminooxychindolin in Form feiner, schwachgelblich gefärbter, kleiner Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden, sich aber schon nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung zersetzen.

Analysen:

- I. 0,1772 gr. Substanz ergaben 0,4706 gr. CO₂ und 0,0717 gr. H₂O
 II. 0,1672 gr. „ „ 25,6 ccm N bei 20° C. und 739,8 mm Druck.

Berechnet für



$$\text{C} = 72,23 \%$$

$$\text{H} = 4,44 \%$$

$$\text{N} = 16,90 \%$$

Gefunden:

I II

$$72,43 \%$$

$$4,52 \%$$

$$17,08 \%$$

Chlorhydrat des 9-Amino-5-Oxychindolin.

Das Chlorhydrat erhält man aus der alkoholischen Lösung des Amines durch Zusatz von in Alkohol gelöster Salzsäure; nach dem Verdampfen hinterbleibt es als ein in Alkohol leichter als in Wasser lösliches weisses Kristallpulver, das leicht zur Zersetzung neigt.

Analyse:

0,1678 gr. Substanz gaben 0,0828 gr. AgCl

Berechnet für

 $C_{15} H_{11} N_3 O HCl$

Cl = 12,41 %

Gefunden:

12,20 %

9-Benzalamino-5-Oxychindolin.

Werden 4 gr. des Aminooxychindolins mit 2 gr. Benzaldehyd und 50 gr. Alkohol während einer halben Stunde am Rückflusskühler gekocht, heiss filtriert und erkalten gelassen, so scheiden sich gelbe rosettartig zusammengesetzte Nadeln aus, die zum Zwecke völliger Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. Bis 300° C. schmilzt das Kondensationsprodukt nicht.

Analysen:

I. 0,1850 gr. Substanz gaben 0,532 gr. CO_2 und
0,0760 gr. H_2O

II. 0,1657 gr. „ „ 18,2 ccm N bei 20° C.
und 738,5 mm Druck.

Berechnet für

 $C_{22} H_{15} N_3 O$:

C = 78,28 %

H = 4,48 %

N = 12,49 %

Gefunden:

I II

78,43 % —

4,59 % —

— 12,24 %

Chindolin.

5 gr. Dioxychindolin werden nach der Mischung mit 1 gr. amorphem Phosphor in ein Einschlussrohr eingetragen und mit 10 gr. 57-prozentiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach gutem Verschluss mit Hilfe einer starken Kapillare wird während 4 Stunden eine Temperatur von 150° C. eingehalten. Das Oeffnen des erkalteten Rohres hat mit der nötigen Vorsicht zu geschehen, da ein Zerplatzen des Rohres mit Verlust seines Inhaltes gelegentlich eintreten kann. Das gelbe in langen Nadeln kristallisierte Produkt wird mit viel heissem Wasser aufgenommen, um den amorphen Phosphor, der bei dem später vorzu-

nehmenden Ausschütteln mit Aether häufig zu schwer zu trennenden Emulsionen führt, zu entfernen. Die gelbe Lösung des Jodhydrates wird mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das Chindolin als ein amorpher, weisser Niederschlag abscheidet. Die mit Aether hergestellte Ausschüttelung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und der trockene Rückstand mit getrocknetem Toluol aufgenommen.

Arbeitet man mit nicht oder nur ungenügend getrockneten Lösungsmitteln, so kann die Base verschmieren, worauf die Gewinnung von Kristallen kaum mehr möglich ist.

Aus der Toluollösung kristallisiert das Chindolin in glänzenden Blättchen, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkristallisiert und dann in farblosen feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt $247-48^{\circ}$ C. erhalten werden.

Mit Säuren liefert die Base gelbgefärbte gut kristallisierende Salze, konzentrierte Salpetersäure bildet in der Kälte nur das Nitrat, beim Erwärmen tritt Zersetzung der Substanz ein, ebenso bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

Analysen:

I. 0,2439 gr. Substanz	gaben	0,7415 gr. CO_2 und 0,1092 gr. H_2O
II. 0,1946 gr.	„ „	0,5900 gr. CO_2 und 0,0850 gr. H_2O
III. 0,1742 gr.	„ „	20,8 ccm N bei 22° C. und 737,3 mm Druck
IV. 0,1872 gr.	„ „	22 ccm N bei 22° C. und 737,3 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden:

$\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{N}_2$:	I	II	III	IV
C = $82,50\%$	$82,91\%$	$82,69\%$	—	—
H = $4,60\%$	$5,00\%$	$4,88\%$	—	—
N = $12,90\%$	—	—	$13,16\%$	$12,95\%$

Salze des Chindolins.

Chlorhydrat: Das durch Neutralisation mit Salzsäure in alkoholischer Lösung hergestellte Chlorhydrat bildet feine gelbe seidenglänzende verwachsene Nadeln, die besser aus Alkohol als aus Wasser zu kristallisieren sind.

Analyse:

0,1827 gr. Substanz gaben 0,1041 gr. AgCl

Berechnet für	Gefunden:
---------------	-----------

$C_{15} H_{10} N_2 HCl:$

Cl = 13,93 %	13,75 %
--------------	---------

Nitrat: Das analog hergestellte Nitrat bildet wesentlich kleinere Nadeln, die auch aus Alkohol leichter zu kristallisieren sind.

Analyse:

0,1930 gr. Substanz gaben 25,9 ccm N bei 21° C. und
744,2 Druck.

Berechnet für	Gefunden:
---------------	-----------

$C_{15} H_{10} N_2 HNO_3:$

N = 14,98 %	14,99 %
-------------	---------

Jodhydrat: Das durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol erhaltene Jodhydrat bildet grosse dunkelgelbe Nadeln, die sich am Lichte zersetzen.

Analyse:

0,1912 gr. Substanz gaben 0,1290 gr. AgJ

Berechnet für	Gefunden:
---------------	-----------

$C_{15} H_{10} N_2 HJ:$

J = 36,66 %	36,54 %
-------------	---------

Picrat: Das nur aus Alkohol zu kristallisierende Picrat, das durch Fällen der wässerigen Lösung des Jodhydrates mit Pikrinsäurelösung und Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen wird, stellt ein gelbes Kristallpulver dar.

Analyse:

0,1423 gr. Substanz gaben 20 ccm N bei 22° C. und 734,3 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{15} H_{10} N_2 C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$:	
N = 15,69 %	15,46 %

6-Acetylchindolin.

2 gr. Chindolin werden mit 10 gr. Essigsäureanhydrid solange gekocht, bis völlige Lösung (was meist nach einigen Minuten der Fall ist) eingetreten ist. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit Eiswasser zersetzt, das abgeschiedene Acetylierungsprodukt gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Die kleinen gelblichweissen Nadeln schmelzen bei 177—78° C.

Analysen:

I. 0,1870 gr. Substanz gaben 0,5389 gr. CO_2 und 0,0814 gr. H_2O
 II. 0,1772 gr. „ „ 17,4 ccm N bei 21° C. und 783,2 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{17} H_{12} N_2 O$:	I	II
C = 78,41 %	78,60 %	—
H = 4,64 %	4,86 %	—
N = 10,79 %	—	10,88 %

Methylchindoliniumjodid.

5 gr. Chindolin werden mit 5 gr. Jodmethyl und 10 gr. Methylalkohol im Einschlussrohr während 4 Stunden auf 120° C. gehalten. Der Rohrinhalt besteht nach dieser Zeit aus einer Mischung verschiedener Kristalle, der dunkelgelben des Methylchindoliniumjodids und der glänzendbraunen des Methylchindoliniumperjodids. Eine Trennung kann am besten durch Auskochen mit Wasser vorgenommen werden, indem das Methylchindoliniumjodid löslich, das Perjodid aber unlöslich ist. Eine Trennung mit Methylalkohol ist nicht zweckmässig, da neben dem leicht löslichen Jodid auch immer schwer lösliches Perjodid auskristallisiert. Aus Wasser kristallisiert das Methylchindoliniumjodid in feinen gelben verfilzten Nadeln, während die aus Alkohol erhaltenen Kristalle dunkelgelb gefärbt sind; dieses quarternäre Salz schmeckt äusserst bitter und zieht aus der wässerigen Lösung auf Seide mit einem schönen Gelb. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung eine dunkelrote amorphe Fällung.

Analyse:

0,1546 gr. Substanz gaben 0,1002 gr. AgJ

Berechnet für

Gefunden:

$C_{16} H_{13} N_2 J$:

J = 35,23 %

35,02 %

Methylchindoliniumperjodid.

Das bei der Gewinnung des Methylchindoliniumjodids als Nebenprodukt erhaltene Perjodid entsteht allein beim Erhitzen von 5 gr. Dioxychindolin mit 10 gr. Jodmethyl und 10 gr. Methylalkohol im Rohr auf 130—140° C. Nach fünfstündigem Erhitzen enthält das Rohr ziemlich grosse braunrote glänzende Blättchen, die bei gewöhnlichem Drucke nur sehr schwer aus Methylalkohol umzu-

kristallisieren sind und dann in wesentlich kleineren Blättchen, die bei 300° C. noch nicht schmelzen, zurückbleiben.

Durch Kochen mit verdünnter wässriger schwefliger Säure geht das gesamte Perjodid in Methylchindoliniumjodid über.

Analyse:

0,1764 gr. Substanz gaben 0,2109 gr. AgJ

Berechnet für

Gefunden:

$C_{16} H_{13} N_2 J_3$:

J = 62,01 %

61,84 %

Aethylchindoliniumjodid.

Werden 5 gr. Chindolin mit 5 gr. Jodaethyl und 10 gr. absolutem Alkohol während 4 Stunden auf 135—140° C. im Einschlussrohre erhitzt, so ist nach dem Erkalten die Röhre mit gelben nadelförmigen Kristallen dicht besetzt, ohne dass sich Aethylchindoliniumperjodid bildet, während bei der analogen Darstellung der Methylverbindung stets Perjodid mitentsteht. Die gelben Kristalle werden gesammelt und aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, worauf sie einen Schmelzpunkt von 222—223° C. zeigen. Auch das Aethylchindoliniumjodid besitzt einen äusserst bitteren Geschmack und wird von Natronlauge dunkelrot gefällt.

Versuche einer Oxydation mit Kaliumferricyanid und 20 prozentiger Natronlauge führten ebensoweng wie beim Methylchindoliniumjodid zu einem „Chindolon“.

Analyse:

0,1540 gr. Substanz gaben 0,0962 gr. AgJ

Berechnet für

Gefunden:

$C_{17} H_{15} N_2 J$:

J = 33,91 %

J = 33,75 %

Aethylchindoliniumperjodid.

Nach dem Einschliessen von 5 gr. Dioxychindolin mit 10 gr. Jodaethyl und 10 gr. absolutem Alkohol und Erhitzen während 5 Stunden auf $140-150^{\circ}$ C. hat sich der Inhalt des Rohres in derbe grünschwärze Kristalle umgewandelt, die ebenso wie das Methylchindoliniumperjodid sehr schwer in Alkohol bei gewöhnlichem Drucke löslich sind. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet der Körper viel kleinere grünschwärze Nadeln, die bis 300° C. nicht schmelzen.

Analyse:

0,1564 gr. Substanz gaben 0,1793 gr. AgJ

Berechnet für

$C_{17} H_{15} N_2 J_3$:

J = 60,62 %

Gefunden:

60,53 %

Aethylchindoliniumpicrat.

Kocht man die grünschwärzen Kristalle des Aethylchindoliniumperjodids mit einer alkoholischen Picrinsäurelösung, so gehen sie unter Freiwerden von Jod ziemlich leicht in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelbe Nadeln aus, die sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als das normale Picrat ergaben.

Analyse:

I. 0,1584 gr. Substanz gaben 0,3360 gr. CO_2 und
0,0560 gr. H_2O

II. 0,1468 gr. „ „ 19,5 ccm N bei 20° C
und 746,1 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{23} H_{17} N_5 O_7$:	I	II
C = 58,07 %	57,85 %	—
H = 3,60 %	3,95 %	—
N = 14,77 %	—	14,94 %

Methylchindolanol (?).

Methylchindoliniumjodid wird in heissem Wasser gelöst und dieser Lösung eine warme 10 prozentige Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt. Nach dem Erkalten wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen.

Unterlässt man ein sorgfältiges Auswaschen, so kann beim Trocknen im Exsiccator Zersetzung eintreten. Ist das amorphe Produkt völlig getrocknet, so wird es in Methylalkohol, der es mit roter Farbe aufnimmt, gelöst; aus der Lösung kristallisieren dunkelrote Nadeln, die aber wohl einen Rest von Methylchindoliniumjodid enthalten, denn durch die Probe nach Beilstein konnte ein Jodgehalt nachgewiesen werden, der wohl durch Umkristallisieren aus Methylalkohol vermindert, niemals aber völlig entfernt werden konnte. Erst durch Umkristallisieren aus Toluol, in dem sich die Kristalle mit blauvioletter Farbe lösen, aber als unansehnliche Krusten ausfallen, konnte ein jodfreies Produkt erhalten werden. Zu starkes Erhitzen ist dabei zu vermeiden, da sonst Zersetzung unter teilweiser Rückbildung von Chindolin eintreten kann. Durch nachheriges mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man eine reine Substanz, die sich unter starkem Aufschäumen bei 160° C. zersetzt; der Zersetzungspunkt der aus Toluol erhaltenen Krusten schwankt zwischen 156 und 160° C. Auch von Benzol und Aether wird der Körper mit blauvioletter Farbe aufgenommen.

Schon das Kohlendioxyd der Luft bewirkt die

Bildung von Methylchindoliniumsalzen; Jodwasserstoff liefert das Methylchindoliniumjodid zurück.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen geben keinen Entscheid über die Frage, ob das Methylchindolanol oder dessen Methyläther vorliegen. Dies soll durch eine Methoxylbestimmung endgültig erledigt werden.

Analyse:

- I. 0,1807 gr. Substanz gaben 0,5100 gr. CO_2 und
0,0956 gr. H_2O
II. 0,1611 gr. „ „ 15,8 ccm N bei 18°C .
und 746 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}$: (Methylchindolanol)	Berechnet für $\text{C}_{17} \text{H}_{16} \text{N}_2 \text{O}$: (Methylchindolanol- methyläther)	Gefunden:	
		I	II
C = 76,75 %	C = 77,22 %	76,97 %	—
H = 5,63 %	H = 6,10 %	5,91 %	—
N = 11,23 %	N = 10,63 %	—	11,14 %



Zusammenstellung der Resultate.

I. Theoretische Ergebnisse.

1. Bis-o-Nitrobenzyl-malonester erleidet unter der Einwirkung 50 prozentiger Natronlauge einen doppelten Ringschluss, wobei das Dioxychindolin resultiert.

Dass diesem Körper die angegebene Konstitution beizulegen ist, geht aus folgendem hervor:

2. Mit Alkalien entstehen Salze, die nur ein Atom Metall enthalten.
 3. Bei der Methylierung wird nur eine Methylgruppe eingeführt, der resultierende Methyläther ist nicht mehr in Alkalien löslich.
 4. Das Acetylierungsprodukt muss seiner leichten Verseifbarkeit wegen eine esterartige Verbindung sein.
 5. Beim Reduzieren mit Phenylhydrazin gelangt man zu einem Körper, Oxychindolin, der noch ein Sauerstoffatom besitzt; Oxychindolin ist eine Base, die mit Säuren anomale Salze der Zusammensetzung $(C_{15} H_{10} N_2 O)_2 HX$ liefert.
 6. Die Acetylierung führt wieder zu einer esterartigen Acetylverbindung.
 7. Die Nitrierung, die Reduktion und die Ueberführung mit Benzaldehyd in ein Kondensationsprodukt geht glatt von statten.
 8. Weitere Reduktion mit Phenylhydrazin oder eine solche mit energischen Mitteln führt aus dem Dioxychindolin zu einer sauerstofffreien Base, dem Chindolin. Mit Säuren entstehen aus Chindolin normale Salze, das Acetylierungsprodukt ist beständig. Alkyljodide werden angelagert unter Bildung bitter schmeckender quaternärer Salze, die mit Alkalien in eine in Wasser unlösliche, neutrale Reaktion zeigende Pseudobase übergehen.
-

II. Neu beschriebene Körper.

1. 5-6-Dioxychindolin.
 2. Natriumsalz des Dioxychindolins.
 3. 5-6-Dioxychindolin-6-Methyläther.
 4. 5-Acetyl-5-6-Dioxychindolin-6-Methyläther.
 5. 5-Oxychindolin.
 6. Chlorhydrat des Oxychindolins.
 7. Picrat des Oxychindolins.
 8. 5-Acetyl-5-Oxychindolin.
 9. 9-Nitro-5-Oxychindolin.
 10. 9-Amino-5-Oxychindolin.
 11. Chlorhydrat des Aminooxychindolins.
 12. 9-Benzalamino-5-Oxychindolin.
 13. Chindolin.
 14. Chlorhydrat des Chindolins.
 15. Jodhydrat des Chindolins.
 16. Nitrat des Chindolins.
 17. Picrat des Chindolins.
 18. 6-Acetylchindolin.
 19. Methylchindoliniumjodid.
 20. Methylchindoliniumperjodid.
 21. Aethylchindoliniumjodid.
 22. Aethylchindoliniumperjodid.
 23. Aethylchindoliniumpicrat.
 24. Methylchindolanol (?).
- —

VITA.

Ich, Rudolf Boehringer, wurde am 14. Juli 1878 in Stuttgart als Sohn des Chemikers Dr. Adolf Boehringer und dessen Ehefrau, Hedwig geborene Ohly, geboren. Nach Absolvierung der Volks- und Lateinschule in Winnenden erlangte ich in Calw das Befähigungszeugnis zum Einjährigfreiwilligen-Dienst. Nach Beendigung einer dreijährigen Apothekerlehrzeit bestand ich die Gehilfenprüfung in Stuttgart, um darauf zwei Jahre in Hamburg und eines in Basel als Apothekergehilfe tätig zu sein. Mit Beginn des Wintersemesters 1900/01 trat ich als Studierender in die technische Hochschule in Stuttgart ein, absolvierte im Sommersemester 1902 das Staatsexamen für Apotheker mit Note I und die von den Vorständen chemischer Laboratorien festgesetzte Verbandsprüfung. Von Oktober 1902 bis Oktober 1903 diente ich meine Militärzeit ab. Nach halbjähriger Praxis in einem chemischen Laboratorium trat ich mit dem Sommersemester 1904 als Studierender in die Abteilung I der chemischen Anstalt der Universität Basel ein; seit diesem Zeitpunkte widmete ich mich in Basel dem Studium der Chemie. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Stuttgart: *Hell, Häussermann, Kauffmann, Koch, Schmidt, Kehrler, Fünfstück, Hauptfleisch, Haecker, Mäule und Zeller.*

In Basel: *Nietzki, Fichter, Hagenbach, Fischer, Joel.*

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Abteilung I des chemischen Institutes der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. *Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den mir bei deren Ausführung gewährten Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Herrn Professor Dr. *R. Nietzki* erlaube ich mir für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank zu entbieten.



